

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-199739

(43)Date of publication of application : 27.07.1999

(51)Int.Cl. C08L 27/12
B29D 23/00
C08J 3/28
C08J 7/00

(21)Application number : 10-013378

(71)Applicant : MITSUBOSHI CO LTD

(22)Date of filing : 06.01.1998

(72)Inventor : SUYAMA YUKIO
IBE KOICHI
HAYASHI KOJI

(54) COMPOSITE MATERIAL OF FLUORORUBBER-TYPE THERMOPLASTIC ELASTOMER AND MOLDING THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a composite material markedly reduced in tackiness without detriment to other properties including transparency by uniformly blending a fluororubber-type thermoplastic elastomer with a terpolymer comprising tetrafluoroethylene, vinylidene fluoride and hexafluoropropylene in a specified ratio.

SOLUTION: A terpolymer is used comprising 35-75 mol.% tetrafluoroethylene, 10-35 mol.% vinylidene fluoride, and 10-30 mol.% hexafluoropropylene. The fluororubber-type thermoplastic elastomer is blended with the terpolymer in a ratio (ratio by weight) of, usually, (99-70):(1-30). In concrete, the milling is desirably performed at 220-290°C. The composite material can be crosslinked by irradiation with a radiation after it is preformed. The dosage suited for irradiation crosslinking is desirably 1-50 Mrad.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.06.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3577578

[Date of registration] 23.07.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-199739

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月27日

(51) Int.Cl.⁹
C 0 8 L 27/12
B 2 9 D 23/00
C 0 8 J 3/28
7/00
識別記号
C E W
3 0 5

F I
C 0 8 L 27/12
B 2 9 D 23/00
C 0 8 J 3/28
7/00
C E W
3 0 5

審査請求 未請求 請求項の数6 F D (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平10-13378

(22) 出願日 平成10年(1998) 1月6日

(71) 出願人 391008401
株式会社三ツ星
大阪府大阪市天王寺区上本町5丁目3番16号

(72) 発明者 須山 幸生
大阪市平野区長吉出戸8-1-5アドバンス出戸103号

(72) 発明者 伊部 浩一
大阪府羽曳野市河原城678

(72) 発明者 林 耕司
大阪府羽曳野市河原城679

(54) 【発明の名称】 フッ素ゴム系熱可塑性エラストマーの複合体及びその成形体

(57) 【要約】

【目的】 フッ素ゴム系熱可塑性エラストマーとその化学組成に近い共重合体とを均一にブレンドしたことを特徴とする複合体を提供する。

【構成】 フッ素ゴム系熱可塑性エラストマーの成形体表面はタック性が有り、相互に引っ付いたり、他の物に粘着しやすい性質等、いろいろな使用上の問題を引き起こすことがある為、このようなタック性を改良する目的でフッ素ゴム系熱可塑性エラストマーにテトラフルオロエチレン、ビニリデンフルオロライド、ヘキサフルオロプロピレンなる三元共重合体とを混合することにより、透明性を始め他の物性を損なうことなしに、このタック性が著しく改善されることを特徴とした複合体である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A)フッ素ゴム系熱可塑性エラストマーと(B)テトラフルオロエチレン35～75モルパーセント、ビニリデンフルオロライド10～35モルパーセント、ヘキサフルオロプロピレン10～30モルパーセントからなる三元共重合とを均一にブレンドしたことを特徴とする複合体。

【請求項2】請求項1において(A)99～70重量部、(B)1～30重量部の割合で均一にブレンドしたことを特徴とする複合体。

【請求項3】請求項1において(A)97～80重量部、(B)3～20重量部の割合で均一にブレンドしたことを特徴とする複合体。

【請求項4】請求項1～3記載の複合体を加熱成形した後電離性放射線を照射したことを特徴とする成形体。

【請求項5】請求項4において照射する量が1Mrad以上であることを特徴とする成形体。

【請求項6】上記成形体の形状が、チューブであることを特徴とする請求項4または5の何れかに記載の成形体。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明はフッ素ゴム系熱可塑性エラストマーに関する。特にフッ素ゴム系熱可塑性エラストマーの諸物性改良技術に関するものである。またフッ素系熱可塑性エラストマーの成形体に関する。

【0002】

【従来の技術】フッ素ゴム及び樹脂は耐熱性、耐油性、耐薬品性等ほかのゴム及び樹脂にない優れた特性を有しており、パッキン、ガスケット、チューブ等に成形加工され、特に自動車産業、OA機器、半導体産業、化学工業、理化学分野などで広く利用されている。特に過酷な有機溶剤や酸・アルカリなど無機薬品に接触する条件下や、熱環境下ではフッ素ゴムが使用されており、またその需要は近年ますます増加しつつある。

【0003】しかしフッ素ゴムの加工には複雑な加硫工程があり、また加硫剤、安定剤、充填剤などが入っており溶出などを引き起こすことがある。さらに、カーボン粉末を充填するのが普通なので、色調は黒で透明なチューブなどは成形できない。

【0004】一方フッ素樹脂はそのような欠点はなく、透明に近いチューブなども得られるが、屈曲性に乏しく柔軟性が無いため使用場所に限界がある。

【0005】近年加硫剤を必要としない弾性体として熱可塑性エラストマーの研究がなされ各方面で実用化されている。フッ素ゴム系でもこの熱可塑性エラストマーは、開発され実際に使用されている。特公平02-36365に開示されている技術によれば、フッ素ゴム系熱可塑性エラストマーは、その結晶相としてビニリデンフルオロライド-テトラフルオロエチレン共重合体やエチ

レン-テトラフルオロエチレン共重合体などを使用し、ゴム相としてはビニリデンフルオロライド-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン三元共重合体などが用いられている。上記結晶相とゴム相は所謂ブロック的に共重合した構造を有しており、結晶相の融点以下では結晶相が物理的な架橋点となって成形体の強度を発現する。

【0006】結晶相の融点以上で結晶は融解し、全体が流動状態になるので押出し成形、射出成形、圧縮成形などの加熱成形加工を容易に行うことができ、成形品を得ることができる。このようなフッ素ゴム系熱可塑性エラストマーには、たとえば、ダイキン工業株式会社からダイエルサーモプラスチックなる商品名で市場に提供されている。

【0007】一般に熱可塑性エラストマーは加熱成形加工のみで十分な強度がえられるがフッ素ゴム系熱可塑性エラストマーは成形品に電離性放射線を照射することにより化学的な架橋を付加すると更に物性が向上する。

【0008】フッ素系熱可塑性エラストマーは一般のフッ素ゴムと異なりカーボン粉末、受酸剤、加硫剤等の添加剤を含まないで透明性に優れており、更に使用に当たって接触する溶液や器物を汚染することがない特徴を有している。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】フッ素ゴム系熱可塑性エラストマーは前述した如く、その特性は機械的強度、耐薬品性が極めて優れており、また透明性に優れている為、薬品類の輸送チューブ特にチューブポンプ用チューブとして用いられる。ところがこのエラストマーの成形体表面はタック性が有り(相互に引っ付いたり、他の物に粘着しやすい性質)いろいろな使用上の問題を引き起こすことがある。たとえばチューブポンプに使用した場合、内面同士がくっついて復元せず、閉塞してしまう場合が多々ある。Oリングとして使用した場合は金属面に接着してしまい蓋など開閉できない場合が時々ある。

【0010】このようなタック性を改良する目的で特公平6-53822及び特公平6-53823が開示されている。この開示事実によればナイロンなどの酸素が透過しにくい素材からなる袋中において酸素またはオゾンの分圧が11.4mmHgを超えて76mmHg以下であるような雰囲気中にフッ素ゴム系熱可塑性エラストマーの予備成形体を入れて電離性放射線を照射することによって表面のベトツキが少なくなる。しかし実際に大きな効果は認められなかった。

【0011】

【課題を解決する為の手段】本発明者らはフッ素ゴム系熱可塑性エラストマーにその化学組成に近い樹脂を混合することにより、透明性を始め他の物性を損なうことなく、このタック性が著しく改善されることを見出し本発明を完成させた。

【0012】すなわち、(A)フッ素ゴム系熱可塑性エラストマーと(B)テトラフルオロエチレン35〜75モルパーセント、ビニリデンフルオロライド10〜35モルパーセント、ヘキサフルオロプロピレン10〜30モルパーセントからなる三元共重合とを均一にブレンドしたことを特徴とする複合体であり、さらに詳しく記せば(A)と(B)を重量比99〜70:1〜30で混合することによりタック性を著しく改善される。

【0013】フッ素ゴム系熱可塑性エラストマーの化学組成に近い樹脂として混合するのに適した共重合体(B)は、住友3M株式会社よりTHVなる商品名で容易に入手する事が出来る。これらは双方とも透明であり、混合することによって透明性を損なうことは全くない。

【0014】フッ素ゴム系熱可塑性エラストマーと共重合体(B)を混練する方法は加熱ロール、ペレタイザー、押出機などが使用できるが加熱混練できるものであればこれに限ったことではない。混練温度はフッ素ゴム系熱可塑性エラストマー(A)の融点、共重合体(B)の融点以上で、熱分解しない温度以下で混練するのが望ましい。具体的には220度〜290度が望ましい。本発明の複合材料を成形加工するのは、加熱成形できる成形機であれば良く、例えば押出機、プレス機、射出成形機などが使用できる。

【0015】フッ素ゴム系熱可塑性エラストマー(A)も共重合体(B)も放射線に対して架橋する性質があるので、本発明の複合材料を用いて予備成形を行った後で放射線を照射して架橋を行う事が出来る。放射線架橋に適した線量は、1〜50Mradの範囲が望ましい。1Mrad以下では放射線架橋の効果が薄く、50Mrad以上では機械的性質が悪くなる。

【0016】

【実施例1】

【複合ペレットの作成】フッ素系熱可塑性エラストマー(A)としてダイキン工業(株)ダイエル T-530を使用した。また、共重合体として住友3M(株)THV200Gを混合した。(A)を90重量部、(B)を10重量部のペレットを混合機により良くかき混ぜ、均一になるように混合した。3mm径の紐が多数本取れる硬質クロムメッキされたダイスを押出機のアダプター部に取り付けた。押し出し機及び引き取り機の条件及び仕様は以下のとおりである。シリンダー径;40ミリメートル、L/D;16、を使用し、シリンダー温度;180度、型温;220度で混練し、紐状に押し出し水で冷却して複合体の紐を成形した。この紐の成形品を細かく切断し、これらを複合体ペレットとした。

【0017】

【複合体チューブの予備成形】押出機に内径2ミリメートル、外径4ミリメートルのチューブを押出すことの出来るダイスエルの補正を行ったダイス、ニップルを

取り付け付けた。ダイス、ニップルは4分割されており表面はハードクロムメッキを施してある。押出機の仕様及び押出条件は以下の通りである。一連の引き取り機、冷却水槽を備えた、シリンダー径;40ミリメートル、L/D;16の押出機を用い、シリンダー温度;230度、ダイス温度;200度の条件で押出しを行った。押出機ホッパーに上述の複合体ペレットを入れ上記の条件で押出を行なうとチューブ状に押し出され、一定温度に保たれた水を満たした水槽で冷却しながら、引き取り機によって一定速度で引っ張り、内径;2.0ミリメートル、外径;4.0ミリメートルの表面の滑らかなチューブの成形品を得た。

【0018】

【複合体チューブの放射線加硫】押出されたチューブを束状にして通常のポリエチレン袋に入れ、入り口を熱溶着機で封を行った。これをCo60の放射線源で、2.5Mradの電離性放射線を照射した。照射雰囲気は空気中である。照射物は、全体に薄いピンク色に着色していた。これをポリエチレンの袋から取り出し、電気炉中で120度5時間加熱したところ、脱色して無色透明なチューブを得た。

【0019】

【物性評価】得られたチューブの屈曲性、タック性、引張り強度、伸びを測定した。結果を表1に示した。屈曲性は、チューブポンプにセットして純水を循環し破壊するまでの時間を測定した。使用したチューブポンプは、井内盛栄堂製のものである。タック性は、指先でチューブを挟んで押しつぶし、チューブの内面を互いに密着させた後、指から離して復元するまでの様子を観察することにより評価した。引張り強度と伸びは、チューブのままで測定した。

【0020】

【実施例2】実施例1において、フッ素系熱可塑性エラストマー(A)としてダイキン工業製ダイエルサーモプラスチックT-530を95重量部、共重合体(B)として住友3M(株)THV200Gを5重量部のペレットを均一になるように混合した以外は、実施例1と同様にして複合体のチューブを成形し、Co60を線源として2.5Mradの放射線を照射し加硫を行なった後、加熱処理により脱色した。評価結果を表1に示す。

【0021】

【実施例3】実施例1において、フッ素系熱可塑性エラストマー(A)としてダイキン工業製ダイエルサーモプラスチックT-530を90重量部、共重合体(B)として住友3M(株)THV500Gを10重量部のペレットを均一になるように混合した以外は、実施例1と同様にして複合体の押し出し成形、放射線加硫、加熱処理を行った。評価結果を表1に示す。

【0022】

【実施例4】実施例1において、フッ素系熱可塑性エラ

ストマー(A)としてダイキン工業製ダイエルサーモプラスチックT-530を95重量部、共重合体(B)として住友3M(株)THV500Gを5重量部のペレットを均一になるように混合した以外は、実施例1と同様にして複合体の押出成形、放射線加硫、加熱脱色を行った。評価結果を表1に示す。

【0023】

【比較例1】実施例1において、用いた材料をダイエルサーモプラスチックT-530単独にした以外は、押出条件、放射線加硫条件、加熱脱色条件などを全く同じにしてチューブの成形加工を行った。結果を表1に示した。

【0024】

【比較例2】実施例1において、用いた材料をTHV2

00Gにした以外は、押出条件、放射線加硫条件、加熱脱色条件等を全く同じにして、チューブの成形加工を行った。得られたチューブは無色透明であるが、柔軟性に乏しくチューブポンプに掛けたところ直ちに破壊した。物性評価結果を、表1に示した。

【0025】

【比較例3】実施例1において、用いた材料をTHV500Gにした以外は、押出条件、放射線加硫条件、加熱脱色条件等を全く同じにして、チューブの成形加工を行った。得られたチューブは無色透明であったが、THV200Gのチューブに比べさらに柔軟性に乏しく、チューブポンプに掛けたところ直ちに破壊した。評価した物性を表1に示した。

【表1】

表 1

	材 料(重量部)			屈 曲 性	タ ッ ク 性	引 張 り 強 度	伸 び
	ダイエル	THV	THV				
	T-530	200G	500G				
実施例1	90	10	—	○	○	○	○
実施例2	95	5	—	○	○	○	○
実施例3	90	—	10	○	○	○	○
実施例4	95	—	5	○	○	○	○
比較例1	100	—	—	○	×	×	○
比較例2	—	100	—	×	◎	○	×
比較例3	—	—	100	×	◎	○	×